

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-70801

(P2001-70801A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 0 1 J 35/02	Z A B	B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 D 0 7 5
21/08		21/08	A 4 G 0 6 9
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	H 4 J 0 3 8
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-248155

(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 山本 秀樹

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐久性光触媒膜付き基材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 防汚性や親水性などの光触媒活性と、耐摩耗性と耐薬品性とが両立した高耐久性光触媒膜付き基材を得ること。

【解決手段】 基材表面に、形成された光触媒膜が ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散されたものからなり、該膜の各成分の含有量の割合は、重量%換算で、 ZrO_2 が 25~60%、 SiO_2 が 15~50%、 TiO_2 結晶が 25~45% であること。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に、形成された光触媒膜が ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散されたものからなり、該膜の各成分の含有量の割合は、重量%換算で、 ZrO_2 が 25～60%、 SiO_2 が 15～50%、 TiO_2 結晶が 25～45%であることを特徴とする高耐久性光触媒膜付き基材。

【請求項 2】 ZrO_2 と SiO_2 と TiO_2 結晶の含有量の合計量が 90 重量%以上からなるものであることを特徴とする請求項 1 記載の高耐久性光触媒膜付き基材。

【請求項 3】 膜厚が 50～300 nm である請求項 1 または 2 記載の高耐久性光触媒膜付き基材。

【請求項 4】 基材表面に、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 の各原料からなる塗布液を塗布したのち、300℃～700℃の熱処理を行うことにより、被膜組成の割合が重量%換算で、 ZrO_2 が 25～60%、 SiO_2 が 15～50%、 TiO_2 結晶が 25～45%からなり、 ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散された光触媒被膜を形成することを特徴とする高耐久性光触媒膜付き基材の製造方法。

【請求項 5】 TiO_2 結晶の原料に平均粒径が 20 nm 以下である TiO_2 結晶微粒子を用いることを特徴とする請求項 4 記載の高耐久性光触媒膜付き基材の製造方法。

【請求項 6】 ZrO_2 の原料に Zr の塩化物または硝酸塩を用いることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の高耐久性光触媒膜付き基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防曇機能や防汚機能や親水性による視認性向上機能を有する高耐久性光触媒膜付き基材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、酸化チタンの光触媒効果による親水性、防曇性、防汚性を持った商品が種々開発され、特許も多く出願されている。

【0003】 例えば、光触媒半導体結晶微粒子（例えば TiO_2 結晶微粒子）とバインダーとして親水性物質である SiO_2 を組み合わせた被膜系は、常温もしくは低温での熱処理でも光触媒活性が発揮される利点を有するが、 SiO_2 自体に耐アルカリ性がないため、例えば、ビルの窓材に使うための評価の一つである JIS R 3221（熱線反射ガラス）の A 類に記載の耐アルカリ性試験を行うと、試験後に膜が払拭により傷がつくか剥離するため、到底このような耐久性を要する部位には使うことができず、さらに TiO_2 結晶微粒子の含有量が多い場合には、光触媒活性は高いが耐摩耗性が劣るという問題が生じる。

【0004】 また、 TiO_2 結晶微粒子を用いずに $Ti(OCH_3)_4$ の加水分解物と SiO_2 を組み合わせて、

600℃程度の熱処理を行い、 TiO_2 結晶を膜中に析出させる被膜系は、前述の被膜系に比べて比較的耐久性が高くなる利点を有するが、前述の被膜系と同様に SiO_2 自体に耐アルカリ性がなく、耐久性が劣るという問題を有している。

【0005】 前記の耐薬品性、機械的強度等を改善するために、例えば、特開平 9-328336 号公報には、平均粒子径が 100 nm 未満の TiO_2 微粒子と、ジルコニウムテトラアルコキシドやジルコニウムアセチルアセトンキレート化合物、ジルコニウムアルコキシアセチルアセトンキレート化合物、ジルコニウムアセテート化合物等の Zr 元素含有化合物とアルコキシシラン化合物やクロロシラン化合物、イソシアネートシラン化合物、またはそれらの部分加水分解生成物等の Si 元素含有化合物が特定の組成比で構成された光触媒活性を有する組成物および被膜の製造法が開示されている。また例えば特開平 10-216528 号公報には、光触媒粒子（酸化チタン）とシリコンアルコキシドを原料として生成されるシリカとジルコニウムアルコキシドを原料として生成されるジルコニアの一方または両方をバインダーとして使用し、バインダーにシリカとジルコニアの両方を用いる場合にはシリカとジルコニアの含有量を特定の比率とした光触媒体及びそれを用いた装置及び熱交換器フィンが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記特開平 9-328336 号公報記載の発明は、 TiO_2 微粒子： ZrO_2 （重量比）＝1：0.02～0.5 の範囲であり、 Zr 源にはジルコニウムテトラアルコキシドやジルコニウムアセチルアセトンキレート化合物、ジルコニウムアルコキシアセチルアセトンキレート化合物、ジルコニウムアセテート化合物等の Zr 元素含有化合物を用いている。また特開平 10-216528 号公報記載の発明はバインダー中のシリカ含有量が 60～90 wt % でジルコニア含有量が 10～40 wt % の比率であり、 Zr 源にはジルコニウムアルコキシドを用いているが、いずれの発明とも外装用の窓材として用いるためには耐アルカリ性が充分であるとは言い難いものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した課題に鑑みてなしたものであり、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 結晶よりなる光触媒膜において、それらの成分比を限定し、特に、 TiO_2 結晶に対して ZrO_2 を多く含有することで、防汚性や親水性などの光触媒活性と、耐摩耗性と耐薬品性（耐酸性および耐アルカリ性）とが両立した高耐久性光触媒膜付き基材が得られ、例えば、前記の JIS R 3221（熱線反射ガラス）の A 類に記載の耐アルカリ性試験にも充分に合格し、外装用の窓材として充分に実用性のあることを見出した。

【0008】 すなわち、本発明の高耐久性光触媒膜付き

基材は、基材表面に、形成された光触媒膜が ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散されたものからなり、該膜の各成分の含有量の割合は、重量%換算で、 ZrO_2 が 25~60%、 SiO_2 が 15~50%、 TiO_2 結晶が 25~45%であることを特徴とする。

【0009】また、 ZrO_2 と SiO_2 と TiO_2 結晶の含有量の合計量は 90 重量%以上であることが好ましい。

【0010】さらに、該光触媒被膜の膜厚は 50~300 nm であることが好ましい。

【0011】また、本発明の高耐久性光触媒膜付き基材の製造方法は、基材表面に、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 の各原料からなる塗布液を塗布したのち、300℃~700℃の熱処理を行うことにより、被膜組成の割合が重量%換算で、 ZrO_2 が 25~60%、 SiO_2 が 15~50%、 TiO_2 結晶が 25~45% からなり、 ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散された光触媒被膜を形成することの特徴とする。

【0012】さらに、 TiO_2 結晶の原料に平均粒径が 20 nm 以下である TiO_2 結晶微粒子を用いることが好ましく、さらにまた、 ZrO_2 の原料に Zr の塩化物または硝酸塩を用いることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の ZrO_2 と SiO_2 からなる被膜形成成分中に TiO_2 結晶が分散された光触媒被膜付き基材は、基材表面に、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 の各原料からなる塗布液を塗布したのち、300℃~700℃の熱処理を行うことにより作製する。

【0014】 ZrO_2 原料には、耐久性、特に耐摩耗性と耐酸性および耐アルカリ性から Zr の塩化物または硝酸塩を用いることが好ましく、例えば、 Zr の塩化物としては塩化ジルコニウムやオキシ塩化ジルコニウム (8 水和物) や、塩素含有ジルコニウムアルコキシド $Zr(OC_2H_5_{x+y})_4Cl_y$ (m, x, y: 整数、 $x+y=4$) などが使用でき、 Zr の硝酸塩としては、オキシ硝酸ジルコニウム (2 水和物) などが使用できる。

【0015】被膜中の ZrO_2 含有量は、耐アルカリ性および光触媒能力から 25 wt% 以上含むことが必要であるが、60 wt% 以上と多過ぎると耐摩耗性および/または光触媒能力が乏しくなるために好ましくない。さらに好ましくは被膜中の ZrO_2 含有量が 25 wt% 以上、45 wt% 以下である。なお、 ZrO_2 を添加するに伴い耐アルカリ性が向上する以外に、 ZrO_2 の添加量が 25 重量%以上の場合には光触媒活性も飛躍的に向上するので好ましい。

【0016】また、 SiO_2 原料としては、最終熱処理後に酸化ケイ素を生成するものであればよく、例えば、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどの

アルコキシシランや、それらの加水分解物や重縮合物およびアセチルアセトンなどの安定化剤で安定化したもの、さらに市販のシリカ薬液、例えばコルコート P (コルコート (株) 製)、MSH2 (三菱化学 (株) 製)、CSG-DI-0600 (チッソ (株) 製) などを用いることが出来る。被膜中の SiO_2 含有量は、耐摩耗性の点より 15 wt% 以上含むことが必要であるが、50 wt% 以上にすると光触媒能力および/または耐アルカリ性が乏しくなるために好ましくない。さらに好ましくは被膜中の SiO_2 含有量が 25 wt% 以上、45 wt% 以下である。

【0017】また、 TiO_2 結晶源としては、最終熱処理後に TiO_2 結晶を含むものであればよく、特に、市販されているような粉体状の光触媒用 TiO_2 微粒子或いは薬液を用いることも可能であり、粉体状の光触媒用 TiO_2 微粒子としては、例えば、ST-01、ST-21 (石原テクノ (株) 製)、SSP-25、SSP-20 (堺化学工業 (株) 製)、PC-101 (チタン工業 (株) 製)、スーパータイタニア F-6、スーパータイタニア F-5 (昭和タイタニウム (株) 製)、DN-22A (古河機械金属 (株) 製) などを用いることが可能である。また、光触媒用薬液としては、例えば、STS-01、STS-02 (石原テクノ (株) 製)、A-6、M-6 (多木化学 (株) 製) などを用いることも可能であり、さらに、光触媒用 TiO_2 微粒子とシリカ原料との混合物である ST-K01、ST-K03 (石原テクノ (株) 製) なども用いることができる。被膜中の TiO_2 含有量は親水性、防汚性を発現するに必要な光触媒能力の点から 25 wt% 以上含むことが必要であるが、耐アルカリ性と耐摩耗性の点より 45 wt% 以下に含有量を抑えることが必要である。

【0018】なお、粉体状の光触媒用 TiO_2 微粒子は、粉体を液体に分散するのに一般的に用いられる混合操作、例えばボールミルなどで容易に被膜薬液に分散することができ、その際 ZrO_2 源や SiO_2 源と一緒に混合・分散しても問題ない。

【0019】さらに、光触媒活性と耐摩耗性や耐酸性、耐アルカリ性などの耐久性の点より、被膜中の ZrO_2 と SiO_2 と TiO_2 結晶の含有量の合計は 90 wt% 以上とすることが必要である。なお、 ZrO_2 と SiO_2 と TiO_2 結晶以外の成分は 10% 以下の範囲で含んでも差し支えなく、具体的には非晶質の TiO_2 、その他の Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SnO_2 等の酸化物、 Cr イオン、 V イオン等のイオン、 C (カーボン) 等である。

【0020】また、被膜中の TiO_2 源として用いる光触媒用 TiO_2 微粒子、或いは薬液中の TiO_2 の平均粒径は 20 nm 以下にすることが、被膜の透明性、および耐久性を高める点より好ましい。

【0021】高耐久性光触媒膜の成膜方法としては、特に限定されるものではないが、ディップコート法、スピン

ンコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法等の一般的な成膜方法で成膜することができる。

【0022】被膜の耐久性を向上させるために、成膜後に300℃～700℃の温度で最終的な熱処理を行う。なお、最終的な熱処理の前に、200℃以下の温度での乾燥や、最終熱処理温度以下での仮焼成を行うこともできる。最終熱処理の時間は、(最高熱処理温度-100℃)以上の温度にある時間が1分以上、より好ましくは3分以上になるようにすることが望ましい。最終熱処理時間の上限は特に限定されるものではなく、24時間熱処理することも特に問題ではないが、生産性から熱処理時間の上限は(最高熱処理温度-100℃)以上の温度に保持される時間を2時間程度にすることが好ましい。

【0023】光触媒膜の膜厚は、30nmから500nmであれば形成された被膜は光触媒活性と高い耐久性を保有するが、より好ましくは膜厚を50nm～300nmにすることにより、1回の成膜で良好な透光性とさらに高い耐久性を有する高耐久性光触媒膜が得られるので、より好ましい。基材はガラス、セラミックス、金属など熱処理で変質しない材料であれば良く、特にガラスはその透明性と耐熱性から好ましい。

【0024】本発明の高耐久性光触媒膜付き基材は、親水性による視認性向上や防汚などの目的で、ビルの窓材や車両用の窓材、外装タイル、外装パネルなどの室外側に光触媒膜を使うような耐久性を要する使用環境でも、十分な耐久性と光触媒による親水性や防汚性などを有すると共に、室外使い以外の使用でも高い耐久性を備えるので、その用途は、防曇機能、防汚機能、親水性による視認性向上機能付与等を目的とする、例えば、建築用、車両用或いは飛行機用窓材、店舗用ショーケースや産業用の各種窓材、車両用ドアミラーや浴室用鏡などの各種鏡や、また、外装用タイルなどのセラミックス、アルミやSUSなどの金属などの耐熱性を有する基材であればどんな基材にも成膜して用いることが可能であり、特に、防汚機能に優れているので、建築用、車両用の外装用窓材に適する。

【0025】また、基材がガラスの場合には、クリアやそれ以外のブルーやグレー、ブロンズ、グリーンなどの着色したガラスや、網入りガラスなどのガラス、曲げ加工や、半強化加工、強化加工、通常の複層ガラスやLow-E膜などの金属膜をコートしたガラスとの複層ガラスや、ガラス間にゲルなどを入れた複層ガラスや、合わせガラス、穴あけ加工、光触媒膜と反対側の面に蒸着やスパッタ、プリントなどのコートで金属膜や酸化物膜樹脂膜などの膜を付けること、エッチングやサンドブラストなどで光触媒膜と反対側の面を加工することなどの各種加工やそれらを組合せることは構わない。

【0026】

【作用】本発明の光触媒膜中のTiO₂結晶は、太陽光や蛍光灯などに含まれる紫外線が照射されると光触媒効果により被膜表面に付着した有機物を分解し、被膜の表面を清浄に保つ作用(酸化分解型反応と呼ばれる)を示すとともに、TiO₂結晶表面も親水化(超親水性型反応と呼ばれる)される。しかし、TiO₂単体の被膜の場合には、紫外線が照射されないと、一旦親水化されても比較的短時間にTiO₂本来の疎水性に戻る。

【0027】そこで本発明では紫外線がない、または紫外線強度が弱い状況でも親水性を維持するために親水性に優れたSiO₂を添加し、親水性を改善すると共に、光触媒効果に必要な水をより多く吸着させることで被膜の光触媒能力を高めるとともに、耐摩耗性などの耐久性を高める効果を併せ持つ。

【0028】しかし、被膜を外側にしてビルの窓材の用途などに使うには耐久性、特に耐アルカリ性が不足しており、これを改善するために本発明ではZrO₂を添加している。特にZrO₂の添加は耐アルカリ性の改善以外に、この系において光触媒能力をも向上する。

【0029】上記のような被膜組成とすることにより、該被膜は光触媒能力と共に高い耐久性、特に耐摩耗性と耐アルカリ性を持ち、該被膜の表面は親水性が維持された状態になっており、一時的に排ガスや塵埃などの汚れが付着した場合でも、有機分は光触媒効果で分解されると共に、被膜表面は親水性になっているので雨や人為的に水をかけることで、汚れと被膜表面との間に水が入り汚れが浮いて流れ落ちる。以上の様に、本発明の光触媒被膜は、優れた親水性と防汚性を有する。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0031】

【実施例1】〔サンプル作製〕被膜薬液のZrO₂源にZrOCl₂(キシダ化学(株)製)、SiO₂源にCSG-DI-0600(チッソ(株)製)、TiO₂微粒子源とSiO₂源にST-K01(TiO₂:SiO₂=8:2重量比、石原テクノ(株)製)を用いて、溶媒にエタノール(キシダ化学(株)製)と1-メトキシ-2-プロパノール(キシダ化学(株)製)を用いて、被膜成分比が30ZrO₂・30SiO₂・40TiO₂(wt%)になるよう調合した。次によく水と洗剤とセリアで洗浄した100mm×100mmで厚み3mmのフロートガラス板(ソーダライムシリケートガラス)を基材とし、スピンコート法で被膜薬液を用いてコートし、150℃にセットしたDK43型送風定温恒温器(ヤマト科学(株)製)に20分間入れて乾燥した後、650℃にセットしたFP41型マッフル炉(ヤマト科学(株)製)に10分間入れて熱処理した。膜厚が120nmの30ZrO₂・30SiO₂・40TiO₂(wt%)で

被膜されたガラス板を得た。

【0032】〔評価方法〕得られたサンプルについて、ビルなどの外装に用いられる防汚窓材を想定して下記の評価を行った。評価結果を表1に示した。なお、耐摩耗性、耐酸性、耐アルカリ性はJIS R 3221（熱線反射ガラス）のA類に基づき評価した。

【0033】①耐摩耗性

JIS R 3221記載の耐摩耗性試験方法に基づき、摩耗ホイールCS-10F、荷重500gfでテーパー式摩耗試験でヘーズ値を評価した。評価は、初期のヘーズ値 H_0 と、100回後のヘーズ値 H_{100} と、200回後のヘーズ値 H_{200} が $H_0 \leq H_{100} \leq H_{200}$ で、初期と200回後のヘーズ変化量 ΔH ($\Delta H = H_{200} - H_0$)が $\Delta H \leq 4\%$ である場合を合格(○)とし、 $H_{100} > H_{200}$ または $\Delta H > 4\%$ のものを不合格(×)とした。

【0034】②耐酸性

JIS R 3221記載の耐酸性試験方法に基づき、 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に保った1規定の塩酸に24時間浸漬後、流水中でネルで拭拭し、乾燥して外観を評価した。評価は、著しい外観変化がない場合を合格(○)とし、著しい変色または傷が入った場合或いは膜が剥離したものは不合格(×)とした。

【0035】③耐アルカリ性

JIS R 3221記載の耐アルカリ性試験方法。23 $^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に保った1規定の水酸化ナトリウム溶液に24時間浸漬後、流水中でネルで拭拭し、乾燥して外観を評価した。評価は、著しい外観変化がない場合を合格(○)とし、著しい変色または傷が入った場合或いは膜が剥離したものは不合格(×)とした。

【0036】④光触媒活性

表面に付いた汚れを分解する能力の光触媒活性をステアリン酸の分解度で評価した。評価方法は、Paragon 1000 (Perkin-Elmer Co., Ltd. 製FT-IR分光装置)を用いて、2910 cm^{-1} から2920 cm^{-1} に現れるステアリン酸のC-H伸縮振動に起因するピーク強度(吸光度A)を、ステアリン酸塗布前 A_0 とステアリン酸塗布時 A_1 および紫外線を1時間照射した後 A_2 についてそれぞれ求め、ピーク強度の変化量： $\{(A_0 - A_1) - (A_1 - A_2)\} \times 1000$ を算出しステアリン酸の分解度とした。(ステアリン酸分解度が大きいほど光触媒活性は高くなる)。

【0037】なお、ステアリン酸のサンプルへの塗布は3wt%ステアリン酸-エタノール溶液にサンプルを浸漬し、8mm/secで引き上げることで行った。紫外線源にはブラックライトFL15BLB（東芝電気(株)製）を用いて、サンプル表面の紫外線強度を4mW/cm² (365nm)とした。評価は、前記ピーク強度の変化量が5以上の場合を合格とし、5未満を不合格とした。

【0038】⑤親水維持性

防汚性には光触媒活性以外に一度親水化された表面がある程度親水性が維持されることも重要で、親水維持性は、サンプル作製後、7日間紫外線強度1μW/cm² (365nm)以下の環境下の実験室に放置した後の水に対する接触角で評価した。評価は、7日後の接触角 θ が $\theta \leq 20^\circ$ を合格(○)とし、 $\theta > 20^\circ$ を不合格(×)で示した。

【0039】〔評価結果〕得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、表1に示すように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用しても充分な高耐久性を有していた。なお、基材のガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、被膜の付いていない基材ガラスに比べて格段に汚れが少ないことが確認できた。

【0040】

【実施例2】被膜成分比を40ZrO₂・20SiO₂・40TiO₂ (wt%)とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。

【0041】

【実施例3】被膜成分比を30ZrO₂・40SiO₂・30TiO₂ (wt%)とし、膜厚を150nmとした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。

【0042】

【実施例4】被膜成分比を50ZrO₂・20SiO₂・30TiO₂ (wt%)とし、膜厚を150nmとした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。

【0043】

【実施例5】SiO₂源とTiO₂微粒子源にMSH2（三菱化学(株)製）とPC-101（チタン工業(株)製）とをエタノールにボールミルで分散した薬液を用いて、ZrO₂源にZr(OC₄H₉)₂Clを用いた以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。

【0044】

【実施例6】ディップコート法を用いて基材に塗布し、450 $^\circ\text{C}$ にセットしたFP41型マッフル炉（ヤマト科学(株)製）に40分間入れて熱処理し、膜厚を80nmとした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。さらに基材のガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、基材ガ

ラスに比べて格段に汚れが少ないことが確認できた
【0045】

【実施例7】ディップコート法を用いて基材に塗布し、450℃にセットしたFP41型マッフル炉（ヤマト科学（株）製）に40分間入れて熱処理した以外は実施例3と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。さらに基材のガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、基材ガラスに比べて格段に汚

れが少ないことが確認できた
【0046】

【実施例8】 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 以外に Al_2O_3 源に硝酸アルミニウム（キシダ化学（株）製）を用いて被膜成分比を $30ZrO_2 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 25SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （wt%）にした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、ビルの窓材（膜側が室外側）に使用できるほど高い耐久性を有していた。

【0047】

【比較例1】被膜薬液にST-K01（ $TiO_2 : SiO_2 = 8 : 2$ 重量比、石原テクノ（株）製）とエタノール（キシダ化学（株）製）と1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学（株）製）を用いて、被膜成分比を $20SiO_2 \cdot 80TiO_2$ （wt%）にした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように耐摩耗性と耐アルカリ性がなかった。

【0048】

【比較例2】被膜薬液にST-K03（ $TiO_2 : SiO_2 = 5 : 5$ 重量比、石原テクノ（株）製）とエタノール（キシダ化学（株）製）と1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学（株）製）を用いて、被膜成分比を $50SiO_2 \cdot 50TiO_2$ （wt%）にした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように光触媒活性が低く、また耐アルカリ性がなかった。

【0049】

【比較例3】被膜成分比を $10ZrO_2 \cdot 40SiO_2 \cdot 50TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように耐アルカリ性がなかった。

【0050】

【比較例4】被膜成分比を $30ZrO_2 \cdot 20SiO_2 \cdot *$

* $50TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように耐摩耗性がなかった。

【0051】

【比較例5】被膜成分比を $10ZrO_2 \cdot 50SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように光触媒活性がほとんどなかった。

【0052】

【比較例6】被膜成分比を $20ZrO_2 \cdot 40SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように光触媒活性がほとんどなかった。

【0053】

【比較例7】被膜成分比を $50ZrO_2 \cdot 10SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように耐摩耗性がなかった。

【0054】

【比較例8】被膜成分比を $10ZrO_2 \cdot 70SiO_2 \cdot 20TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように光触媒活性と親水維持性がなかった。

【0055】

【比較例9】被膜成分比を $30ZrO_2 \cdot 50SiO_2 \cdot 20TiO_2$ （wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように光触媒活性と親水維持性がなかった。

【0056】

【比較例10】被膜薬液の SiO_2 源にCSG-DI-0600（チッソ（株）製）、 TiO_2 微粒子源と SiO_2 源にST-K01（ $TiO_2 : SiO_2 = 8 : 2$ 重量比、石原テクノ（株）製）、さらに TiO_2 源に等モルのアセチルアセトンで安定化した $Ti(OC_3H_7)_4$ のエタノール薬液、溶媒にエタノール（キシダ化学（株）製）と1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学（株）製）を用いて、被膜成分比を $30TiO_2$ [$Ti(OC_3H_7)_4$ 源からの TiO_2 分] $\cdot 30SiO_2 \cdot 40TiO_2$ [ST-K01からの TiO_2 分]（wt%）とした以外は実施例1と同様に行った。表1の結果のように耐アルカリ性がなかった。

【0057】

【表1】

サンプルNo	耐摩耗性	耐酸性	耐アルカリ性	光触媒活性	親水維持性	総合評価
実施例 1	○	○	○	10	○	合格
実施例 2	○	○	○	19	○	合格
実施例 3	○	○	○	6	○	合格
実施例 4	○	○	○	8	○	合格
実施例 5	○	○	○	9	○	合格
実施例 6	○	○	○	32	○	合格
実施例 7	○	○	○	18	○	合格
実施例 8	○	○	○	8	○	合格
比較例 1	×	○	×	48	○	不合格
比較例 2	○	○	×	3	○	不合格
比較例 3	○	○	×	4	○	不合格
比較例 4	×	○	○	20	○	不合格
比較例 5	○	○	○	2	○	不合格
比較例 6	○	○	○	3	○	不合格
比較例 7	×	○	○	21	○	不合格
比較例 8	○	○	○	0	×	不合格
比較例 9	○	○	○	0	×	不合格
比較例 10	○	○	×	20	○	不合格

【0058】

【発明の効果】以上のように、本発明の高耐久光触媒膜付き基材とその製造方法によれば、親水性による視認性向上や防汚などの目的で、ビルの窓材や車両用の窓材、外装タイル、外装パネルなどの室外側に光触媒膜を使う*

* ような耐久性を要する使用環境でも、十分な耐久性と光触媒による親水性や防汚性などを持つ基材を提供できる。また、室外使い以外の使用でも高い耐久性を備えた光触媒膜付き基材を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 5/00
5/16

識別記号

F I

C09D 5/00
5/16

ターマコード' (参考)

L

(72) 発明者 西田 佳弘
三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 本城 啓司
三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

※ F ターム (参考) 4D075 CA02 CA34 CA37 CA39 CA44
EC01 EC02 EC54
4G069 AA01 AA08 BA02A BA02B
BA02C BA04A BA04B BA04C
BA05A BA05B BA05C BA48A
BA48C BB08A BB08B BB08C
BB12A BB12B BB12C BD12B
CA01 CA11 EA07 EB15X
EB15Y EB18X EB18Y ED02
FB23 FB30
4J038 AA011 HA211 HA441 KA04
NA05 NA06

※40

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-070801

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01J 21/08

B05D 5/00

B05D 7/24

C09D 1/00

C09D 5/00

C09D 5/16

(21)Application number : 11-248155

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO HIDEKI

YAMAZAKI SEIJI

NISHIDA YOSHIHIRO

HONJO KEIJI

(54) BASE MATERIAL PROVIDED WITH HIGHLY DURABLE PHOTOCATALYST FILM AND PRODUCTION PROCESS OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a base material provided with a highly durable photocatalyst film which concurrently has photocatalytic activity, wear resistance and a chemical resistance by setting the ratios (wt.%) of the contents of the constituents, i.e., ZrO₂, SiO₂ and crystalline TiO₂ in the photo catalyst film to values within specified ranges, respectively.

SOLUTION: This base material is provided with a photocatalyst film formed by coating the surface of the base material with a coating liquid that is obtained by dispersing TiO₂ crystals into a coating film forming component comprising ZrO₂ and SiO₂, wherein, in the photocatalyst film, the content ratio of the constituent ZrO₂ used in the form of zirconium chloride, zirconium oxychloride, a chlorine-containing zirconium alkoxide, or the like, is set to 25-60 wt.%; the content ratio of the constituent SiO₂ used in the form of an alkoxysilane such as tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, methyltrimethoxysilane or methyltriethoxysilane, is set to 15-50 wt.%; and the content ratio of the constituent TiO₂ crystals is set to 25-45 wt.%. Thus, the objective base material provided with a highly durable photocatalyst film which concurrently has photocatalytic activity with respect to antifouling properties, hydrophilicity, or the like, wear resistance and chemical resistance, can be produced.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of that by which a TiO_2 crystal was distributed in a film formation ingredient which photocatalyst membrane formed in a base material surface becomes from ZrO_2 and SiO_2 , and a rate of content of each ingredient of this film is weight % conversion, A substrate with high durability photocatalyst membrane with which ZrO_2 is characterized by a TiO_2 crystal being 25 to 45% by SiO_2 15 to 50% 25 to 60%.

[Claim 2] The substrate with high durability photocatalyst membrane according to claim 1, wherein the total quantity of content of ZrO_2 , SiO_2 , and a TiO_2 crystal is what consists of 90 % of the weight or more.

[Claim 3] The substrate with high durability photocatalyst membrane according to claim 1 or 2 whose thickness is 50-300 nm.

[Claim 4] After applying to a base material surface coating liquid which consists of each raw material of ZrO_2 , SiO_2 , and TiO_2 , a rate of a tunic presentation by performing heat treatment (300 ** - 700 **) by weight % conversion. In ZrO_2 , SiO_2 25 to 60% 15 to 50%, A manufacturing method of a substrate with high durability photocatalyst membrane forming photocatalyst coating by which a TiO_2 crystal was distributed into a film formation ingredient which a TiO_2 crystal becomes from 25 to 45%, and becomes from ZrO_2 and SiO_2 .

[Claim 5] A manufacturing method of the substrate with high durability photocatalyst membrane according to claim 4, wherein mean particle diameter uses for a raw material of a TiO_2 crystal TiO_2 crystal particles which are 20 nm or less.

[Claim 6] A manufacturing method of the substrate with high durability photocatalyst membrane according to claim 4 or 5 using a chloride or a nitrate of Zr for a raw material of ZrO_2 .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a substrate with high durability photocatalyst membrane which has an antifog function, an antifouling function, and a visibility improvement function by hydrophilic nature, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] These days, goods with the hydrophilic nature by the photocatalyst effect of titanium oxide, fog resistance, and antifouling property are developed variously, and it applies also for many patents.

[0003] For example, although heat treatment at ordinary temperature or low temperature also has an advantage on which photocatalyst activity is demonstrated, the tunic system which combined

SiO₂ which is a hydrophilic substance as photocatalyst semiconductor crystal particles (for example, TiO₂ crystal particles) and a binder, Since there is no alkali resistance in the SiO₂ itself, if the alkali resistance test of a statement is done on A of JIS R3221 (heat reflective glass) which is one of the evaluations for using for the window material of a building, for example, Since a film exfoliates [whether a crack sticks by eradication, and] after an examination, it cannot use for the part which requires such endurance at all, but when there is still more content of TiO₂ crystal particles, although it is high, the problem that abrasion resistance is inferior produces photocatalyst activity.

[0004]The hydrolyzate and SiO₂ of Ti(OC₃H₇)₄ are combined without using TiO₂ crystal particles, Although endurance has comparatively an advantage which becomes high compared with the above-mentioned tunic system, the tunic system which performs heat treatment of about 600 °C and deposits a TiO₂ crystal in a film does not have alkali resistance in the SiO₂ itself like the above-mentioned tunic system, and has the problem that endurance is inferior.

[0005]In order to improve the aforementioned chemical resistance, a mechanical strength, etc., for example to JP,9-328336,A. Mean particle diameter TiO₂ particles, and the

zirconiumtetraalkoxide and zirconium acetylacetonate chelate compound below 100 nm, Zr element content compounds, such as zirconium alkoxy acetylacetonate chelate compound and a zirconium acetate compound, an alkoxy silane compound, and a chlorosilane compound, The manufacturing method of the constituent which has the photocatalyst activity which comprised composition ratio with specific Si-element content compounds, such as isocyanate silane compounds or those partial hydrolysis output, and the tunic is indicated. for example, to JP,10-216528,A. photocatalyst grains (titanium oxide), the silica generated considering a silicon alkoxy as a raw material, and the zirconia generated considering zirconium alkoxy as a raw material — on the other hand — or both being used as a binder and, When using both silica and zirconia for a binder, the device and heat exchanger fins using the photocatalyst body and it which made content of silica and zirconia the specific ratio are indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, an invention given [said] in JP,9-328336,A, TiO₂ particles : It is the range of ZrO₂(weight ratio) =1:0.02 - 0.5, Zr element content

compounds, such as a zirconiumtetraalkoxide, zirconium acetylacetonate chelate compound, zirconium alkoxy acetylacetonate chelate compound, and a zirconium acetate compound, are used for the source of Zr. Although zirconia content is 10 - 40wt% of a ratio at 60 - 90wt% and the silica content in a binder uses zirconium alkoxy for the source of Zr, an invention given in JP,10-216528,A, In order to use invention [which] as a window material for the exterior, it is hard to say that alkali resistance is enough.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In photocatalyst membrane which makes this invention in view of a technical problem mentioned above, and consists of a SiO₂, ZrO₂, and TiO₂ crystal, By limiting those ingredient ratios and containing many ZrO₂ to a TiO₂ crystal especially. A substrate with high durability photocatalyst membrane with which photocatalyst activities, such as antifouling property and hydrophilic nature, and abrasion resistance and chemical resistance (acid resistance and alkali resistance) were compatible is obtained, For example, an alkali resistance test given in A of above JIS R 3221 (heat reflective glass) was also fully passed, and it found out that it was fully practical as a window material for the exterior.

[0008]Namely, a substrate with high durability photocatalyst membrane of this invention, It consists of that by which a TiO₂ crystal was distributed in a film formation ingredient which photocatalyst membrane formed in a base material surface becomes from ZrO₂ and SiO₂, and a rate of content of each ingredient of this film is weight % conversion, SiO₂ is characterized by a TiO₂ crystal being 25 to 45% by ZrO₂ 15 to 50% 25 to 60%.

[0009]As for the total quantity of content of ZrO₂, SiO₂, and a TiO₂ crystal, it is preferred that it

is 90 % of the weight or more.

[0010]As for thickness of this photocatalyst coating, it is preferred that it is 50–300 nm.

[0011]A manufacturing method of a substrate with high durability photocatalyst membrane of this invention, After applying to a base material surface coating liquid which consists of each raw material of ZrO_2 , SiO_2 , and TiO_2 , a rate of a tunic presentation by performing heat treatment (300 ** – 700 **) by weight % conversion. Photocatalyst coating by which a TiO_2 crystal was distributed is formed into a film formation ingredient which 25 to 60% becomes in ZrO_2 , and a TiO_2 crystal consists of 25 to 45% 15 to 50% in SiO_2 , and consists of ZrO_2 and SiO_2 .

[0012]It is preferred that mean particle diameter uses for a raw material of a TiO_2 crystal TiO_2 crystal particles which are 20 nm or less, and it is preferred to use a chloride or a nitrate of Zr for a raw material of ZrO_2 further again.

[0013]

[Embodiment of the Invention]The substrate with photocatalyst coating with which the TiO_2 crystal was distributed in the film formation ingredient which consists of ZrO_2 and SiO_2 of this invention, After applying to a base material surface the coating liquid which consists of each raw material of ZrO_2 , SiO_2 , and TiO_2 , it produces by performing heat treatment (300 ** – 700 **).

[0014]It is preferred to use the chloride or nitrate of Zr for a ZrO_2 raw material from endurance especially abrasion resistance, acid resistance, and alkali resistance, As a chloride of Zr, for example, a zirconium chloride and zirconium oxychloride (eight hydrates), Chlorine content zirconium alkoxide $\text{Zr}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_x\text{Cl}_y$ (m, x, y: an integer, $x+y=4$) etc. can be used, and a oxyzirconium nitrate (two hydrates) etc. can be used as a nitrate of Zr.

[0015]the ZrO_2 content in a tunic -- more than 25wt% from alkali resistance and photocatalyst capability -- although to contain is required, since abrasion resistance and/or photocatalyst capability will become scarce with more than 60wt% if too large, it is not desirable. The ZrO_2 content in a tunic is more than 25wt% and less than 45wt% still more preferably. Since photocatalyst activity also improves by leaps and bounds when the addition of ZrO_2 is 25 % of the weight or more except that it follows on adding ZrO_2 and alkali resistance improves, it is desirable.

[0016]As a SiO_2 raw material, what is necessary is just what generates silicon oxide after final heat treatment, For example, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, methyl trimetoxysilane, The thing stable with stabilizing agents, such as alkoxysilane, such as methyl triethoxysilane, those hydrolyzates, a polycondensation thing, and an acetylacetone, Furthermore, the commercial silica drug liquid (made in Col Coat) P, for example, a col coat, MSH2 (made by Mitsubishi Chemical), CSG-DI-0600 (made by Chisso Corp.), etc. can be used. the SiO_2 content in a tunic -- a wear-resistant point -- more than 15wt% -- although to contain is required, since photocatalyst capability and/or alkali resistance will become scarce if it carries out more than 50wt%, it is not desirable. The SiO_2 content in a tunic is more than 25wt% and less than 45wt% still more preferably.

[0017]As a source of a TiO_2 crystal, what is necessary is just what includes a TiO_2 crystal after final heat treatment, It is possible also for using TiO_2 particles for photocatalysts or a drug solution of powder state which is marketed especially, and as TiO_2 particles for photocatalysts of powder state, For example, ST-01, ST-21 (product made from Ishihara Techno), SSP-25, SSP-20 (made by Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), It is possible to use PC-101 (made by Titan Kogyo K.K.), super Thailand Tannia F-6, super Thailand Tannia F-5 (product made from Showa titer NIUMU), DN-22A (made by FURUKAWA CO., LTD.), etc. STS-01, STS-02 (product made from Ishihara Techno), as a drug solution for photocatalysts, for example, It is also possible to use A-6, M-6 (made by Taki Chemical Co., Ltd.), etc., and ST-K01, ST-K03, etc. which are

the mixtures of the TiO_2 particles for photocatalysts and a silica raw material (product made from Ishihara Techno) can be used further. more than 25wt% from a point of the photocatalyst capability which needs the TiO_2 content in a tunic to reveal hydrophilic nature and antifouling property -- although to contain is required, it is more nearly required for less than 45wt% than the point of alkali-proof and wear-resistant to stop content.

[0018]The mixing operation generally used to distribute a granular material into a fluid, for example, a ball mill etc., can distribute to a tunic drug solution easily, and in that case, together with the source of ZrO_2 , or the source of SiO_2 , the TiO_2 particles for photocatalysts of powder state are satisfactory, even if it mixes and distributes.

[0019]The sum total of the content of ZrO_2 in a tunic, SiO_2 , and a TiO_2 crystal needs to use more than 90wt% than the point of endurance, such as photocatalyst activity, abrasion resistance, acid resistance, alkali resistance. Even if ingredients other than ZrO_2 , SiO_2 , and a TiO_2 crystal are contained in 10% or less of range, they do not interfere. Specifically, they are ion, such as oxides, such as amorphous TiO_2 , other aluminum $_2\text{O}_3$, B_2O_3 , and SnO_2 , Cr ions, and V ion, C (carbon), etc.

[0020]As for the mean particle diameter of TiO_2 in the TiO_2 particles for photocatalysts used as a source of TiO_2 in a tunic, or a drug solution, it is more preferred than the point which improves the transparency of a tunic, and endurance to use 20 nm or less.

[0021]Especially as a method for film deposition of high durability photocatalyst membrane, although not limited, membranes can be formed with general methods for film deposition, such as a dip coating method, a spin coat method, the roll coat method, a spray coating method, and screen printing.

[0022]In order to raise the endurance of a tunic, final heat treatment is performed at the temperature of 300 ** - 700 ** after membrane formation. Desiccation at the temperature of 200 ** or less and temporary calcination below final-heat-treatment temperature can also be performed before final heat treatment. As for the time of final heat treatment, it is desirable to make it time to be in the above (highest-heat-treatment-temperature-100 **) temperature become more preferably for more than 1 minute more than for 3 minutes. As for the maximum of productivity to heat treating time, although the thing in particular that the maximum in particular of final-heat-treatment time is not limited, and is heat-treated for 24 hours is not a problem, either, it is preferred to carry out time held at the above (highest-heat-treatment-temperature-100 **) temperature in about 2 hours.

[0023]Although the tunic formed when the thickness of photocatalyst membrane was 30 nm to 500 nm holds photocatalyst activity and high endurance, Since the high durability photocatalyst membrane which has good translucency and still higher endurance by one membrane formation by thickness being 50 nm - 300 nm more preferably is obtained, it is more desirable. The substrate should just be a material which does not deteriorate in heat treatments, such as glass, ceramics, and metal, and especially glass is preferred from the transparency and heat resistance.

[0024]The substrates with high durability photocatalyst membrane of this invention are the purposes by hydrophilic nature, such as improvement in visibility, and antifouling, Have endurance sufficient also by the operating environment which requires endurance which uses photocatalyst membrane for the outdoor side, such as a window material of a building, a window material for vehicles, an exterior tile, and a face panel, hydrophilic nature, antifouling property by a photocatalyst, etc., and. Since the use of those other than outdoor usage is also provided with high endurance, the use, . Aim at the visibility improvement functional grant by the antifog function, an antifouling function, and hydrophilic nature, etc. For example, the object for construction, the object for vehicles or the window material for airplanes, the showcase for stores and various industrial window materials, Various mirrors, such as a door mirror for vehicles, and a mirror for bathrooms, and ceramics, such as an exterior tile, if it is a substrate which has the heat resistance of metal, such as aluminum and SUS, etc., it is possible to

resemble any substrates, and to form membranes and use for them, and since it excels in the antifouling function especially, it is suitable for the object for construction, and the window material for the exterior for vehicles.

[0025]When a substrate is glass, a clearance, the other blue, and gray, The glass which bronze, green, etc. colored, and glass, such as wired sheet glass, Multiple glass with the glass which carried out the coat of the metal membranes, such as bending, half a little more than-ized processing and strengthening processing, usual multiple glass, a Low-E film, Films, such as a metal membrane and an oxide film resin layer, are attached to the field of multiple glass, the glass laminate, the drilling process and photocatalyst membrane which put in gel etc. between glass, and an opposite hand on coats, such as vacuum evaporation, weld slag, a print, It does not care about combining various processings and them of processing the field of photocatalyst membrane and an opposite hand with etching, sandblasting, etc.

[0026]

[Function]The TiO_2 crystal in the photocatalyst membrane of this invention, If the ultraviolet rays included in sunlight, a fluorescent lamp, etc. are irradiated, the organic matter which adhered to the tunic surface according to the photocatalyst effect will be disassembled, and while the operation (called an oxidative degradation type reaction) which keeps the surface of a tunic pure is shown, hydrophilization (called a super-hydrophilic nature type reaction) also of the TiO_2 crystal surface is carried out. However, if ultraviolet rays are not irradiated in the case of the tunic of a TiO_2 simple substance, even if hydrophilization is once carried out, it will return for a short time comparatively at the original hydrophobicity of TiO_2 .

[0027]So, in this invention, there are no ultraviolet rays, or in order to maintain hydrophilic nature also in the situation where ultraviolet ray intensity is weak, add SiO_2 excellent in hydrophilic nature, improve hydrophilic nature, and. While heightening the photocatalyst capability of a tunic by making a lot of water required for a photocatalyst effect adsorb, it has an effect which improves endurance, such as abrasion resistance.

[0028]However, a tunic is carried out outside, endurance, especially alkali resistance run short using the use of the window material of a building, etc., and in order to improve this, ZrO_2 is added in this invention. In addition to an alkali-proof improvement, especially addition of ZrO_2 also improves photocatalyst capability in this system.

[0029]By considering it as the above tunic presentations, this tunic with photocatalyst capability High endurance, Even when it has especially abrasion resistance and alkali resistance, hydrophilic nature will be maintained by the surface of this tunic and dirt, such as exhaust gas and dust, adheres temporarily, a part for organicity is decomposed by a photocatalyst effect, and. Since it is hydrophilic nature, it is rain and pouring water artificially, and water pours in between dirt and the tunic surface, it flows and the tunic surface falls [dirt floats,]. As mentioned above, the photocatalyst coating of this invention has the outstanding hydrophilic nature and antifouling property.

[0030]

[Example]Hereafter, an example explains this invention concretely. However, this invention is not limited by these examples.

[0031]

[Example 1] [Sample production] In the source of ZrO_2 of a tunic drug solution, ZrOCl_2 (made by Kishida Chemical Co., Ltd.), In the source of SiO_2 , CSG-DI-0600 (made by Chisso Corp.), the source of a TiO_2 particle, and the source of SiO_2 -- ST-K01 ($\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ = -- 8:2 weight ratio) Using the product made from Ishihara Techno, ethanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) and 1-methoxy-2-propanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) were used for the solvent, and it prepared so that a tunic ingredient ratio might become 30ZrO_2 , 30SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%). Next, a 3-mm-thick float glass board (soda lime silicate glass) is used as a substrate at 100 mm x 100 mm often washed in water, a detergent, and Seria, The coat was carried out using the tunic drug

solution with the spin coat method, and after putting into DK43 type air blasting constant temperature humidistat (made by Yamato Scientific Co., Ltd.) set to 150 ** for 20 minutes and drying, it put into FP41 type muffle furnace (made by Yamato Scientific Co., Ltd.) set to 650 ** for 10 minutes, and heat-treated. Thickness obtained the glass plate by which the tunic was carried out by 30ZrO_2 , 30SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%) which is 120 nm.

[0032][Valuation method] About the obtained sample, the following evaluation was performed supposing the antifouling window material used for the exterior, such as a building. The evaluation result was shown in Table 1. Abrasion resistance, acid resistance, and alkali resistance were evaluated based on A of JIS R 3221 (heat reflective glass).

[0033]** Based on the wear-resistant test method of wear-resistant JIS R 3221 statement, wear wheel CS-10F and load 500gf estimated the haze value by the Taber's abrasion resistance test. Early haze value H_0 , haze value H_{100} of 100 times after, and the haze value of 200 times after is [H_{200} of evaluation] $H_0 \leq H_{100} \leq H_{200}$. The case where Hays variation **H of the first stage and 200 times after ($**H = H_{200} - H_0$) was $**H \leq 4\%$ was considered as success (O), and $H_{100} > H_{200}$ or $**H > 4\%$ of a thing was made into rejection (x).

[0034]** Based on the acid-proof test method of acid-proof JIS R 3221 statement, it wiped away and dried in flannel in the stream after 24-hour immersion to 1 N of chloride kept at 23 ** **2 **, and appearance was evaluated. Evaluation considered the case where there was no remarkable appearance change as success (O), and when remarkable discoloration or crack entered, that in which the film exfoliated was taken as rejection (x).

[0035]** The alkali resistance test method of alkali-proof JIS R 3221 statement. It wiped away and dried in flannel in the stream after 24-hour immersion to the 1-N sodium hydroxide solution kept at 23 ** **2 **, and appearance was evaluated. Evaluation considered the case where there was no remarkable appearance change as success (O), and when remarkable discoloration or crack entered, that in which the film exfoliated was taken as rejection (x).

[0036]** The degree of separation of stearic acid estimated the photocatalyst activity of the capability to disassemble the dirt with which the photocatalyst activity surface was stained. Paragon 1000 (FT-IR spectral device made from Perkin-Elmer Co. and Ltd.) is used for a valuation method, The peak intensity (absorbance A) resulting from the C-H stretching vibration of the stearic acid which appears from 2910-cm^{-1} to 2920-cm^{-1} , After irradiating with A_0 and ultraviolet rays for 1 hour at the time of A_b before stearic acid spreading, and stearic acid spreading, it asks about A_1 , respectively, Variation of peak intensity: $\{(A_0 - A_b) - (A_1 - A_b)\} \times 1000$ was computed and it was considered as the degree of separation of stearic acid. (Photocatalyst activity becomes high, so that a stearic acid degree of separation is large).

[0037]The sample was immersed in the 3wt% stearic acid-ethanol solution, and spreading to the sample of stearic acid was performed by pulling up in sec in 8 mm /. Ultraviolet ray intensity of the sample surface was made the source of ultraviolet rays with $4\text{mW}/[\text{cm}]^2$ (365 nm) using black light floor line15BLB (product made from Toshiba Electrical and electric equipment). Evaluation considered the case where the variation of said peak intensity was five or more as success, and made less than five the rejection.

[0038]** Also as for hydrophilic nature being maintained to some extent, the surface by which hydrophilization was once carried out in addition to photocatalyst activity was important for hydrophilic maintenance nature antifouling property, and the angle of contact over water after neglecting it for seven days in the laboratory under the environment below ultraviolet-ray-intensity $1\text{ microwatt}/\text{cm}^2$ (365 nm) estimated hydrophilic maintenance nature after sample production. The angle of contact theta of seven days after considered $\theta \leq 20$ degrees as success (O), and evaluation showed $\theta > 20$ degrees by rejection (x).

[0039][Evaluation result] As a result of the method shown above estimating the obtained glass with photocatalyst membrane, as it was shown in Table 1, the sample had sufficient high durability, having photocatalyst activity, even if it used it for the window material (the film side, outdoor side) of a building. when the outdoor exposure of the glass of a substrate was actually

carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with the substrate glass to which a tunic is not attached, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt.

[0040]

[Example 2] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 40ZrO_2 , 20SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%). The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity.

[0041]

[Example 3] The tunic ingredient ratio was made into 30ZrO_2 , 40SiO_2 , and 30TiO_2 (wt%), and it carried out like Example 1 except thickness having been 150 nm. The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity.

[0042]

[Example 4] The tunic ingredient ratio was made into 50ZrO_2 , 20SiO_2 , and 30TiO_2 (wt%), and it carried out like Example 1 except thickness having been 150 nm. The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity.

[0043]

[Example 5] The drug solution which distributed MSH2 (made by Mitsubishi Chemical) and PC-101 (made by Titan Kogyo K.K.) with the ball mill to ethanol is used for the source of SiO_2 , and the source of a TiO_2 particle, It carried out like Example 1 except having used $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \text{Cl}$ for the source of ZrO_2 . The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity.

[0044]

[Example 6] It applied to the substrate using the dip coating method, and it put into FP41 type muffle furnace (made by Yamato Scientific Co., Ltd.) set to 450 ** for 40 minutes, heat-treated, and carried out like Example 1 except thickness having been 80 nm. The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity. when the outdoor exposure of the glass of a substrate was furthermore actually carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with substrate glass, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt [0045]

[Example 7] It applied to the substrate using the dip coating method, and carried out like Example 3 except having put into FP41 type muffle furnace (made by Yamato Scientific Co., Ltd.) set to 450 ** for 40 minutes, and having heat-treated. The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity. when the outdoor exposure of the glass of a substrate was furthermore actually carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with substrate glass, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt [0046]

[Example 8] ZrO_2 , SiO_2 , Use an aluminium nitrate (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) for the source of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ in addition to TiO_2 , and a tunic ingredient ratio 30ZrO_2 , $5\text{aluminum}_2\text{O}_3$, 25SiO_2 , and 40TiO_2 . It carried out like Example 1 except having carried out to (wt%). The sample had such high endurance like [as a result of Table 1] that it can be used for the window material (the film side. outdoor side) of a building, having photocatalyst activity.

[0047]

[Comparative example 1] a tunic drug solution -- ST-K01 ($\text{TiO}_2\text{:SiO}_2 = \text{-- } 8\text{:}2$ weight ratio) It carried out like Example 1 using the product made from Ishihara Techno, ethanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.), and 1-methoxy-2-propanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.)

except having made the tunic ingredient ratio into 20SiO_2 and 80TiO_2 (wt%). Abrasion resistance and alkali resistance were not like [as a result of Table 1].

[0048]

[Comparative example 2] a tunic drug solution -- ST-K03 ($\text{TiO}_2\text{:SiO}_2 = 5:5$ weight ratio) It carried out like Example 1 using the product made from Ishihara Techno, ethanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.), and 1-methoxy-2-propanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) except having made the tunic ingredient ratio into 50SiO_2 and 50TiO_2 (wt%). Photocatalyst activity was low like [as a result of Table 1], and there was no alkali resistance.

[0049]

[Comparative example 3] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 10ZrO_2 , 40SiO_2 , and 50TiO_2 (wt%). There was no alkali resistance like [as a result of Table 1].

[0050]

[Comparative example 4] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 30ZrO_2 , 20SiO_2 , and 50TiO_2 (wt%). There was no abrasion resistance like [as a result of Table 1].

[0051]

[Comparative example 5] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 10ZrO_2 , 50SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%). There was almost no photocatalyst activity like [as a result of Table 1].

[0052]

[Comparative example 6] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 20ZrO_2 , 40SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%). There was almost no photocatalyst activity like [as a result of Table 1].

[0053]

[Comparative example 7] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 50ZrO_2 , 10SiO_2 , and 40TiO_2 (wt%). There was no abrasion resistance like [as a result of Table 1].

[0054]

[Comparative example 8] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 10ZrO_2 , 70SiO_2 , and 20TiO_2 (wt%). Photocatalyst activity and hydrophilic maintenance nature were not like [as a result of Table 1].

[0055]

[Comparative example 9] It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into 30ZrO_2 , 50SiO_2 , and 20TiO_2 (wt%). Photocatalyst activity and hydrophilic maintenance nature were not like [as a result of Table 1].

[0056]

[Comparative example 10] In the source of SiO_2 of a tunic drug solution, CSG-DI-0600 (made by Chisso Corp.), the source of a TiO_2 particle, and the source of SiO_2 -- ST-K01 ($\text{TiO}_2\text{:SiO}_2 = 8:2$ weight ratio) The product made from Ishihara Techno, the ethanol drug solution of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ further stabilized by the acetylacetone of equimolar in the source of TiO_2 , Ethanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) and 1-methoxy-2-propanol (made by Kishida Chemical Co., Ltd.) are used for a solvent, It carried out like Example 1 except having made the tunic ingredient ratio into [a part for 30TiO_2 from the source of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$], 30SiO_2 , and 40TiO_2 [part for TiO_2 from ST-K01] (wt%). There was no alkali resistance like [as a result of Table 1].

[0057]

[Table 1]

番号	耐摩耗性	耐酸性	耐アルカリ性	光触媒活性	親水維持性	総合評価
実施例 1	○	○	○	10	○	合格
実施例 2	○	○	○	19	○	合格
実施例 3	○	○	○	6	○	合格
実施例 4	○	○	○	8	○	合格
実施例 5	○	○	○	9	○	合格
実施例 6	○	○	○	32	○	合格
実施例 7	○	○	○	18	○	合格
実施例 8	○	○	○	8	○	合格
比較例 1	×	○	×	48	○	不合格
比較例 2	○	○	×	3	○	不合格
比較例 3	○	○	×	4	○	不合格
比較例 4	×	○	○	20	○	不合格
比較例 5	○	○	○	2	○	不合格
比較例 6	○	○	○	3	○	不合格
比較例 7	×	○	○	21	○	不合格
比較例 8	○	○	○	0	×	不合格
比較例 9	○	○	○	0	×	不合格
比較例 10	○	○	×	20	○	不合格

[0058]

[Effect of the Invention] For as mentioned above, the purpose [according to the substrate with high durability photocatalyst membrane and manufacturing method of this invention] by hydrophilic nature, such as improvement in visibility, and antifouling. A substrate with endurance sufficient also by the operating environment which requires endurance which uses photocatalyst membrane for the outdoor side, such as a window material of a building, a window material for vehicles, an exterior tile, and a face panel, hydrophilic nature, antifouling property by a photocatalyst, etc. can be provided. The substrate with photocatalyst membrane provided with endurance also with high use of those other than outdoor usage can be provided.

[Translation done.]